

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-185185

(P2001-185185A)

(43) 公開日 平成13年7月6日 (2001.7.6)

(51) Int.Cl.

H 0 1 M 8/04  
8/10

識別記号

F I

H 0 1 M 8/04  
8/10

テラコード (参考)

K 5 H 0 2 6  
5 H 0 2 7

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号

特願平11-364554

(22) 出願日

平成11年12月22日 (1999. 12. 22)

(71) 出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72) 発明者 松林 孝昌

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三

洋電機株式会社内

(72) 発明者 秋山 幸徳

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三

洋電機株式会社内

(74) 代理人 100090446

弁理士 中島 司朗

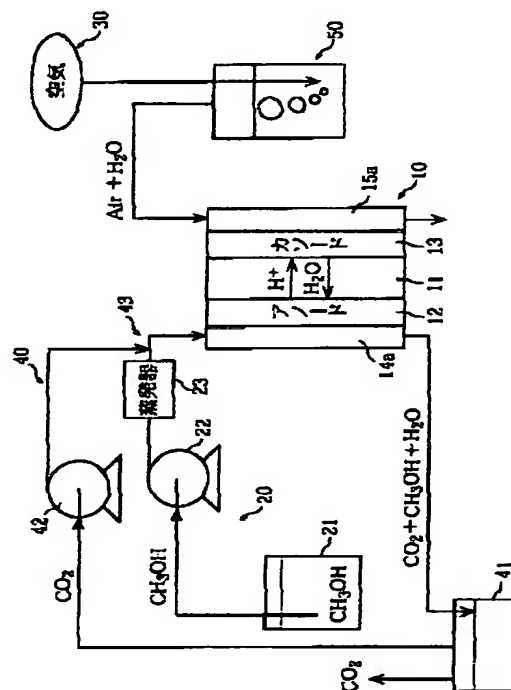
最終頁に続く

## (54) 【発明の名称】 燃料電池及びその運転方法

## (57) 【要約】

【課題】 DMFCをはじめとする有機燃料をアノード側に直接供給する燃料電池において、比較的簡単な構成で、有機燃料がカソード側に透過して反応するクロスオーバーを抑制することによりセル性能が優れたものを提供する。

【解決手段】 燃料タンク21から供給されるメタノールに、タンク41から分離されるCO<sub>2</sub>が混合されて、アノード側チャンネル14aに供給される。カソード側チャンネル15aには加湿空気が供給される。これによって、アノード側チャンネル14a内における水蒸気分圧は、カソード側チャンネル15a内における水蒸気分圧よりも低い状態になっている。これによって、電解質膜11の中においては、アノード側よりもカソード側の方が高濃度となるよう水分濃度勾配が形成され、クロスオーバーが抑制される。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 電解質膜にアノードとカソードが配されたセルを備え、

前記アノードに有機燃料を供給すると共に、カソードに酸化剤ガスを供給することによって発電する燃料電池において、

前記電解質膜中の水分濃度がアノード側よりカソード側で高くなるよう、有機燃料中の水分及び酸化剤ガス中の水分の少なくとも一方を調整する水分調整手段を備えることを特徴とする燃料電池。

【請求項2】 電解質膜にアノードとカソードが配されたセルを備え、

前記アノードに有機燃料を供給すると共に、カソードに酸化剤ガスを供給することによって発電する燃料電池において、

前記カソードに供給される酸化剤ガスの水蒸気分圧が前記アノードに供給される有機燃料の水蒸気分圧より高くなるよう、有機燃料中の水分及び酸化剤ガス中の水分の少なくとも一方を調整する水分調整手段を備えることを特徴とする燃料電池。

【請求項3】 前記水分調整手段は、アノード側に供給される有機燃料に炭酸ガスを混合する炭酸ガス混合手段を含むことを特徴とする請求項1または2記載の燃料電池。

【請求項4】 電解質膜にアノードとカソードが配されたセルと、

前記アノードに有機燃料を供給する有機燃料供給手段と、

前記カソードに酸化剤ガスを供給する酸化剤ガス供給手段と、

前記電解質膜中の水分濃度がアノード側よりカソード側で高くなるよう、酸化剤ガス供給手段からカソードに供給される酸化剤ガスを加湿する加湿手段とを備えることを特徴とする燃料電池。

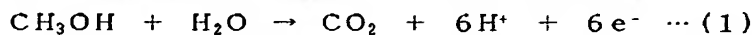
【請求項5】 電解質膜にアノードとカソードが配されたセルと、

前記アノードに有機燃料を供給する有機燃料供給手段と、

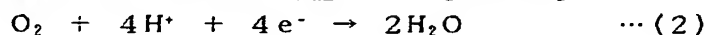
前記カソードに酸化剤ガスを供給する酸化剤ガス供給手段と、

前記カソードに供給される酸化剤ガスの水蒸気分圧が前記アノードに供給される有機燃料の水蒸気分圧より高くなるよう、酸化剤ガス供給手段からカソードに供給される酸化剤ガスを加湿する加湿手段とを備えることを特徴とする燃料電池。

【請求項6】 更に、アノード側に供給される有機燃料



そして、アノード側で発生する $\text{H}^+$ は、イオン交換膜を透過してカソード側に移動し、カソードにおいて下記



に炭酸ガスを混合する炭酸ガス混合手段を備えることを特徴とする請求項4または5記載の燃料電池。

【請求項7】 電解質膜にアノードとカソードが配されたセルを備えた燃料電池を、前記アノードに有機燃料を供給すると共にカソードに酸化剤ガスを供給することによって運転する燃料電池の運転方法であって、

前記電解質膜中の水分濃度がアノード側よりカソード側で高くなるよう、有機燃料中の水分及び酸化剤ガス中の水分の少なくとも一方を調整しながら運転することの特徴とする燃料電池の運転方法。

【請求項8】 電解質膜にアノードとカソードが配されたセルを備えた燃料電池を、前記アノードに有機燃料を供給すると共にカソードに酸化剤ガスを供給することによって運転する燃料電池の運転方法であって、

前記電解質膜中の水分濃度がアノード側よりカソード側で高くなるよう、カソードに供給される酸化剤ガスを加湿しながら運転することの特徴とする燃料電池の運転方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

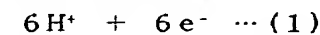
【発明の属する技術分野】本発明は、燃料電池に関し、特に、メタノールなどの有機燃料をアノードに直接供給しながら発電する燃料電池に関する。

【0002】

【従来の技術】燃料電池は、電解質膜の一方の側にカソードが配され他方の側にアノードが配されたセルが、リブ及びガスチャネルが形成されたセパレータ部材で挟持されたものを基本構造とし、実用化されている燃料電池の多くは、このような基本構造を多数積層させた構造で高電圧を取り出せるようになっている。

【0003】燃料電池としては、従来より固体電解質型、熔融炭酸塩型、リン酸型などが知られているが、近年、電解質膜としてイオン交換樹脂からなる固体高分子膜を用いることによって、比較的低温で運転できる固体高分子型燃料電池（PEFC）が開発されている。このPEFCとしては、メタノールやメタンなどの燃料ガスを改質器で水素リッチな改質ガスに改質してアノード側に送り込むと共に、カソード側には酸化剤として空気を送り込みながら運転するが一般的であるが、最近、直接メタノール型燃料電池（DMFC：Direct Methanol Fuel Cell）をはじめとして、有機燃料を改質せずに直接アノードに供給しながら運転する燃料電池も開発されている。

【0004】DMFCにおいては、通常、アノード側にメタノール水溶液が供給され、アノード側で下記（1）のように反応する。



（2）のように酸素と反応するようになっている。

【0005】



また、イオン交換膜は、アノード側に供給されるメタノール水溶液中の水分によって保湿されるので、そのイオン導伝性は確保される。このようなタイプの燃料電池は、常温で液体の燃料を使用でき、また改質器を必要としないため、燃料を供給する部分の装置構成をシンプルにすることができ、安価な燃料電池としても期待されている。

#### 【0006】

【発明が解決しようとする課題】ところで、このような有機燃料をアノード側に直接供給する燃料電池において、アノード側に供給される有機燃料の一部が電解質膜を透過してカソードに達し、カソードにおいて燃焼反応するというクロスオーバーが問題となっている。このクロスオーバーは、カソード電位を低下させる原因、即ち電圧ロスの原因となるので、セル性能の優れたものを実現するためには、これをできるだけ抑制することが望まれる。

【0007】このようなクロスオーバーの問題に対して、例えばDMFCにおいては、アノード側に供給するメタノール水溶液の濃度を低く設定することによって、カソード側へ透過するメタノール量を低く抑える試みもなされている。しかし、この方法では、アノード側に供給するメタノール濃度をかなり低く設定しなければクロスオーバーを十分に抑制することができないので、高いセル性能を得るのが難しい。

【0008】また、厚い固体高分子膜を用いることによってクロスオーバーは抑制できるが、固体高分子膜の膜を厚くするとイオン導伝性を確保しにくくなるので、高いセル性能を得にくくなる。一方、特開平11-26005号公報には、電解質膜を、二枚の固体高分子電解質膜の間にプロトン型イオン交換樹脂粉末と水を含む中間層が介挿された構造とし、中間層の水が流通するようにしたDMFCも開示されている。このDMFCでは、アノード側からカソード側に向かうメタノールが中間層を流通する水に溶解してセルの外に排出されるので、カソード側へ透過するメタノール量は低く抑えられるが、セルの構造が複雑になるという問題がある。

【0009】本発明は、このような課題に鑑み、DMFCをはじめとして有機燃料をアノード側に直接供給する燃料電池において、比較的簡単な構成で、有機燃料がカソード側に透過して反応するのを抑制することによりセル性能が優れたものを提供することを目的とする。

#### 【0010】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、本発明は、メタノールをはじめとしエタノールやシメチルエーテルといった有機燃料をアノードに直接供給する燃料電池において、アノード側よりカソード側が高濃度となるよう電解質膜に水分濃度勾配を形成しながら運転することとした。このような水分濃度の勾配は、有機燃料中の水分及び酸化剤ガス中の水分の少なくとも一

方を調整することによって形成することができる。

【0011】従来のDMFCのように、アノード側に有機燃料と共に水分を供給するものでは、電解質膜においてアノード側からカソード側に水分が移動するので、それに伴って有機燃料もアノード側からカソード側に移動しやすい状態にある（即ち有機燃料の移動を促進する作用がある。）が、上記のように、電解質膜中における水分濃度勾配を形成すると、電解質膜中を水分がカソード側からアノード側に移動するので、有機燃料がアノード側からカソード側に移動しにくい状態となる（即ち、有機燃料の移動を抑制する作用がある。）。

【0012】従って、アノードへ有機燃料が十分に供給される状態にあっても、カソード側へ有機燃料が移動するのは抑制される。即ち、クロスオーバーを抑制すると共に優れたセル性能を得ることができる。このような電解質膜中における水分勾配は、アノード側に供給する有機燃料に含まれる水分量及びカソード側に供給する酸化剤ガスに含まれる水分量の少なくとも一方を調整することによって形成することができる。

【0013】即ち、カソード側に供給される酸化剤ガスの水蒸気分圧が、アノード側に供給する有機燃料の水蒸気分圧よりも高くなるように調整すればよい。ここで、「水蒸気分圧」は、電池運転温度における水蒸気分圧のことである。或は、カソード側に供給される酸化剤ガスの露点、アノード側に供給する有機燃料の露点よりも高くなるように調整することによっても、同様に電解質膜中の水分勾配を形成することができる。

【0014】このような水分量調整は、例えば、カソード側には加湿した空気を供給し、アノード側には有機燃料に無加湿の炭酸ガスを混合して供給することによって、容易に行うことができる。このように本発明の燃料電池は、特にセル構造を複雑にする必要もなく、且つクロスリークを抑制することによって優れたセル性能を得ることができる。

#### 【0015】

【発明の実施の形態】（燃料電池の構成）図1は、本実施の形態にかかる燃料電池の構成図である。この燃料電池は、固体高分子電解質膜11の一方側にアノード12が、その他面側にカソード13が配されたセルを有し、アノード12にメタノールが供給されると共にカソード13に空気が供給されることによって発電する燃料電池本体10と、アノード12にメタノールガスを供給するためのメタノール供給機構20と、カソード13に空気を供給する空気供給器30と、アノード12に供給されるメタノールガスにCO<sub>2</sub>を混合するCO<sub>2</sub>混合機構40と、カソード13に供給される空気を加湿する加湿器50とから構成されているDMFCである。

【0016】図2は、燃料電池本体10の要部分解斜視図であって、1つのセルユニットを示している。燃料電池本体10は、一般的な固体高分子型燃料電池と同様、

上記構成のセルがアノード側プレート14とカソード側プレート15によって挟持されたセルユニットから構成されている。

【0017】電解質膜11は、パーフルオロスルホン酸系樹脂からなるイオン交換膜であり、アノード12及びカソード13は、いずれも貴金属触媒を担持したカーボン粉末とパーフルオロスルホン酸系樹脂とが混合され、カーボンペーパー上に膜状に形成されたものである。アノード側の貴金属触媒としては白金-ルテニウム、カソード側の貴金属触媒としては白金が用いられる。

【0018】アノード側プレート14のアノード12と対向する面にはアノード側チャンネル14aが形成され、カソード側プレート15のカソード13と対向する面にはカソード側チャンネル15aが形成されている。なお、図2ではセルユニットが1つだけ示されているが、燃料電池本体10は、高電圧を出力できるように、このようなセルユニットを複数積み重ねてスタック構造体にするのが一般的である。

【0019】メタノール供給機構20は、メタノール（含水量は数%以下）を貯蔵する燃料タンク21と、燃料タンク21からメタノールを送出するポンプ22と、ポンプ22から送出されるメタノールを加熱気化させてメタノールガスを生成する蒸発器23とから構成されている。CO<sub>2</sub>混合機構40は、アノード側チャンネル14aから排出される排出物を回収しCO<sub>2</sub>を分離するタンク41と、分離したCO<sub>2</sub>を送出するポンプ42と、ポンプ42から送出されるCO<sub>2</sub>を、蒸発器23で生成されるメタノールガスに混合する合流管43とから構成されている。なお、タンク41で分離されるCO<sub>2</sub>に水分があまり含まれないよう、タンク41内は室温に近い温度に保たれている。

【0020】空気供給器30は、外気を取り込んで送り出すものであって、例えばエアーポンプである。加湿器50は、空気供給器30から送られる空気を温水に接触させることによって加湿するものであって、例えば、図1に示すように、バブラーで空気を燃料電池本体10の運転温度と同等の温水中に吹き込むことによって加湿する構造となっている。

【0021】（燃料電池の運転動作）上記構成の燃料電池において、以下のように運転動作がなされる。燃料電池本体10において、アノード側チャンネル14aには、メタノール供給機構20からのメタノールガスにCO<sub>2</sub>が混合された混合ガス（CH<sub>3</sub>OH+CO<sub>2</sub>）が供給され、カソード側チャンネル15aには、加湿された空気（Air+H<sub>2</sub>O）が供給される。

【0022】アノード12では、アノード側チャンネル14aを流通する混合ガスに含まれるメタノールと、水（後述するように、この水はカソード13側から電解質膜11を通過して来る。）とを用いて、上記（1）式で示される反応と同様に電気化学的反応を行う。この反応

で生成するプロトン（H<sup>+</sup>）は、電解質膜11を通過してカソード13に移動する。

【0023】なお、アノード側チャンネル14aに供給される混合ガスにはCO<sub>2</sub>が含まれているが、CO<sub>2</sub>によってアノード12における電気化学的反応が阻害されることはない。カソード13では、上記（2）式で示される反応と同様に、カソード側チャンネル15aを流通する加湿空気中に含まれる酸素（O<sub>2</sub>）と、アノード12から移動してくるプロトン（H<sup>+</sup>）とを用いて、上記（2）式で示される反応と同様に電気化学的反応を行う。

【0024】アノード側チャンネル14aに供給される混合ガス中のCO<sub>2</sub>及びアノード12での反応によって生成されるCO<sub>2</sub>は、水分及び未反応のCH<sub>3</sub>OHと共にアノード側チャンネル14aから混合物（CO<sub>2</sub>+CH<sub>3</sub>OH+H<sub>2</sub>O）として排出され、タンク41に回収される。そして、タンク41で分離されたCO<sub>2</sub>の一部が再利用されることになる。

【0025】（クロスオーバー抑制効果について）燃料タンク21から供給されるメタノールは含水量が数%以下と少なく、タンク41から分離されるCO<sub>2</sub>にも水分はあまり含まれないので、アノード側チャンネル14aに供給される混合ガスに含まれる水分は比較的少ないのに対して、カソード側チャンネル15aに供給される加湿空気には水分がたくさん含まれている。加えて、アノード12では水を消費する反応が行われ、カソード13では水を生成する反応が行われる。

【0026】従って、アノード側チャンネル14a内における水蒸気分圧は、カソード側チャンネル15a内における水蒸気分圧よりも低い状態になっている。この状態は、カソード側チャンネル15a内を通過する空気の露点は、アノード側チャンネル14a内を通過するメタノールガスの露点よりも高い状態ということもできる。よって、電解質膜11の中においては、アノード側よりもカソード側の方が高濃度になるよう水分濃度勾配が形成される。

【0027】この水分濃度勾配によって、電解質膜11中をカソード側からアノード側に水分が移動する。電解質膜11中を水分が移動すると、メタノールもそれに伴って水分と同じ方向に移動しようとするので、アノード側チャンネル14aから電解質膜11を通過してカソード側へメタノールが移動するクロスオーバーは抑制されることになる。

【0028】（メタノールにCO<sub>2</sub>を混合する割合について）アノード側チャンネル14aを流通するガスの水蒸気分圧を低くするには、メタノールに対するCO<sub>2</sub>の割合を多目に設定する方が有利と考えられるが、アノード12に対してメタノールを十分に供給する観点から、CO<sub>2</sub>の割合はあまり多くしないようにすることが望ましい。

【0029】（本実施形態の変形例について）上記実施

の形態では、メタノールを蒸発器で気化させてからこれに $\text{CO}_2$ を混合して燃料電池本体に導入するようにしているが、液体メタノールに $\text{CO}_2$ を混合して、その気液混合物を燃料電池本体に導入するようにしてもよい。上記実施の形態では、アノード側チャンネル14aより排出された混合物から分離した $\text{CO}_2$ を、メタノールに混合してアノード側チャンネル14aに供給するようにしたが、別個に無加湿の $\text{CO}_2$ を供給する $\text{CO}_2$ 供給源（例えば $\text{CO}_2$ ポンプ）を設け、そこからの $\text{CO}_2$ をメタノールに混合してアノード側チャンネル14aに供給するようにしても、同様にクロスオーバーを抑制する効果を奏する。

【0030】また、メタノールに混合するガスは、 $\text{CO}_2$ に限られず、アノード12における電気化学的反応を阻害しないものであって無加湿（水分含有量が低い）であれば用いることができ、同様の効果を奏する。例えば、窒素ガスのような不活性なガスを加湿することなくメタノールと混合してアノード側チャンネル14aに供給するようにしても、同様にクロスオーバーを抑制する効果を奏する。

【0031】クロスオーバー抑制効果を得るためには、上記実施の形態のようにメタノールに水分含有量の低い $\text{CO}_2$ などのガスを混合することが好ましいが、燃料タンク21からのメタノールだけをアノード側チャンネル14aに供給するようにしても、電解質膜11の中において、アノード側よりもカソード側の方が高濃度になるよう水分濃度勾配が形成されるので、クロスオーバーを抑制する効果を得ることはできる。

【0032】上記実施の形態では、アノードに有機燃料としてメタノールを供給しながら運転するDMFCについて説明を行ったが、アノードに有機燃料としてエタノールやシメチルエーテルを直接供給しながら運転する燃料電池においても、これと同様に実施することが可能であって、クロスオーバーを抑制する効果が得られるものと期待される。

【0033】

【実施例】〔実施例〕上記実施の形態に基づいて、DMFCを作製し、燃料として純粋なメタノールを用いて運転を行った。但し、メタノールに混合する $\text{CO}_2$ として回収 $\text{CO}_2$ を用いるのではなく、 $\text{CO}_2$ ポンプから供給される $\text{CO}_2$ を用いた。

【0034】本実施例DMFCの運転条件は以下の通りに設定した。

燃料利用率：50%

空気利用率：20%

空気加湿温度：70℃

$\text{CO}_2$ の流量：空気流量の1/2

〔比較例〕本比較例の燃料電池は、図3に示すように、燃料電池本体110と、燃料電池本体110のアノード112にメタノールガスと水蒸気との混合ガスを供給す

るためのメタノール供給機構120と、カソード113に空気を供給する空気供給器130とから構成されているDMFCである。

【0035】燃料電池本体110は、上記実施例の燃料電池本体10と同様のものである。メタノール供給機構120は、メタノール水溶液を貯蔵するタンク121と、タンク121からメタノール水溶液を送出するポンプ122と、ポンプ122から送出されるメタノール水溶液を加熱気化させて混合ガス（メタノールガス+水蒸気）を生成する蒸発器123とから構成されている。

【0036】そして、タンク121では、アノード側チャンネル114aから排出される混合物（ $\text{CO}_2 + \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ ）が回収され、 $\text{CO}_2$ は分離されて、メタノール水溶液（ $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ ）は再利用されるようになっている。空気供給器130は、実施例1の空気供給器30と同様のものであるが、空気供給器130からの空気は、加湿されることなくカソード側チャンネル115aへ直接送り込まれるようになっている。

【0037】本比較例のDMFCにおいては、メタノールと水蒸気の混合ガスがアノード側チャンネル114aに供給されるのに対して、カソード側チャンネル115aに供給される空気には水分があまり含まれていないので、アノード側チャンネル114a内における水蒸気分圧は、カソード側チャンネル115a内における水蒸気分圧よりも高い状態（カソード側チャンネル115a内を通過する空気の露点は、アノード側チャンネル114a内を通過するメタノールガスの露点よりも低い状態）になっている。

【0038】従って、電解質膜111の中においては、カソード側よりもアノード側の方が高濃度になるよう水分濃度勾配が形成されることになる。この水分濃度勾配によって、電解質膜111中をアノード側からカソード側に水分が移動する。電解質膜111中を水分が移動すると、メタノールもそれに伴って水分と同じ方向に移動しようとするので、アノード側チャンネル114aから電解質膜111を通過してカソード側へメタノールが移動するクロスオーバーが起りやすい状態にあることになる。

【0039】本比較例DMFCの運転条件は以下の通りに設定した。

メタノール水溶液濃度：2mol/L（溶液1L中にメタノールが2mol存在）

空気利用率：20%

〔実験〕上記実施例及び比較例のDMFCを上記運転条件で運転しながらセル電圧を測定した。

【0040】セル電圧の測定に際して、電流密度（電極単位面積当たりの電流）は、0、0.05、0.1、0.2、0.3（A/cm<sup>2</sup>）に設定した。図4は、この実験結果であって、電流密度とセル電圧との関係を示す特性図である。本図から、実施例のDMFCの方が、比較例のDMFCよりも高いセル電圧が得られているこ

とがわかる。この結果は、比較例のDMFCと比べて実施例のDMFCではクロスオーバーが抑制されていることを裏付けているものと考えられる。

【0041】

【発明の効果】以上説明したように、本発明は、有機燃料をアノードに直接供給する燃料電池において、有機燃料中の水分や酸化剤ガス中の水分を調整するといった方法で、アノード側よりカソード側が高濃度となるよう電解質膜に水分濃度勾配を形成しながら運転することによって、特にセル構造を複雑にする必要もなく、クロスオーバーを抑制すると共に優れたセル性能を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施の形態にかかる燃料電池の構成図である。

【図2】燃料電池本体の要部分解斜視図である。

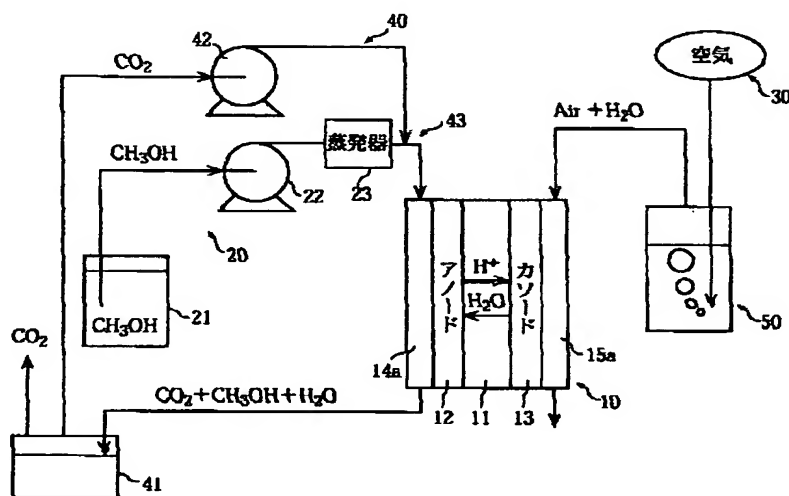
【図3】比較例にかかる燃料電池の構成図である。

【図4】実施例と比較例とのセル電圧比較試験の結果を示す特性図である。

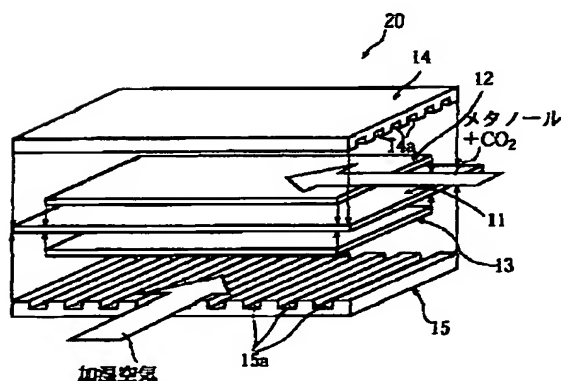
【符号の説明】

- 10 燃料電池本体
- 11 固体高分子電解質膜
- 12 アノード
- 13 カソード
- 14 アノード側プレート
- 14a アノード側チャンネル
- 15 カソード側プレート
- 15a カソード側チャンネル
- 20 メタノール供給機構
- 22 ポンプ
- 23 蒸発器
- 30 空気供給器
- 40 CO<sub>2</sub>混合機構
- 41 タンク
- 42 ポンプ
- 43 合流管
- 50 加湿器

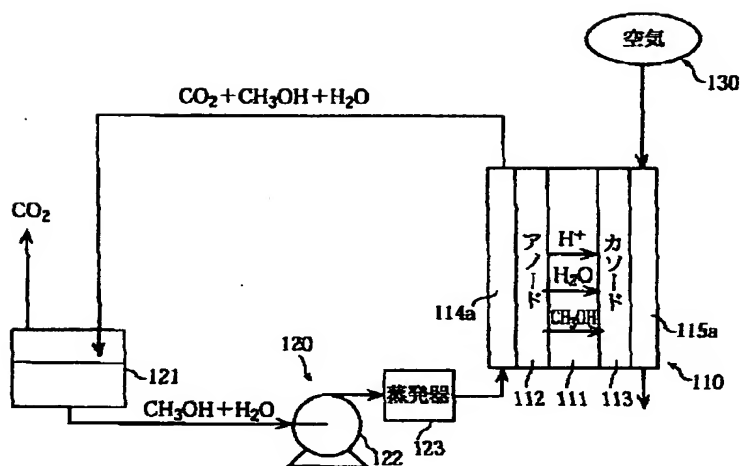
【図1】



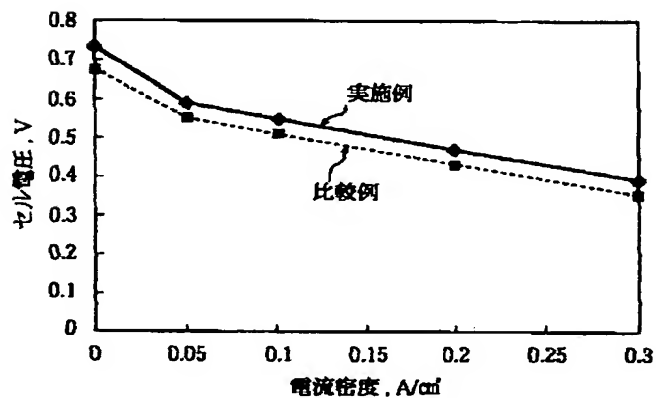
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 近野 義人  
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内

(72)発明者 米津 育郎  
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内  
Fターム(参考) 5H026 AA06 CC03  
5H027 AA06 BA19 KK31 MM02 MM04